Tetrachloräthylen als Lösungsmittel in der Ebullioskopie.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Lotte Roudolf

aus Berlin

Rostock i. M.
Druck von Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei
1926

Referent: Professor Dr. Walden.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0089

„Molekularbegriff und Molekulargröße gehören zu den Eckpfeilern der modernen Chemie [1])." Da nun noch keine einwandfreie Methode zur Bestimmung der Molekulargröße fester Stoffe existiert, muß vorläufig auf die Methoden zurückgegriffen werden, die es erlauben, das Molekulargewicht der Körper in Dampfform oder in gelöstem Zustand zu bestimmen. Die Methode der Dampfdichtbestimmung bedingt immer die Anwendung höherer Temperaturen. Man kommt mit Hilfe der Ebullioskopie und Kryoskopie den Tatsachen insofern näher, als man bestrebt ist, die Molekulargröße der Stoffe unter den uns gewöhnlich umgebenden, tatsächlichen Bedingungen zu ermitteln. Allerdings tritt hier die Frage nach der Indifferenz des Lösungsmittels erschwerend hinzu. Spricht man dem Lösungsmittel eine Einwirkung auf den gelösten Stoff nicht ab [2]), so wird für die Ermittlung der tatsächlichen Molekulargröße des gelösten Stoffes ein Medium am geeignetsten sein, das eine möglichst geringe Einwirkung dieser Art aufweist. Da die depolymerisierende, resp. dissoziierende Kraft der Lösungsmittel mit ihrer Dielektrizitätskonstante steigt, so kann sie als Maß dieser Einwirkung benutzt werden. Ferner läßt sich nach K. Auwers [3]) eine spezifische Einwirkung der im Lösungsmittel vorhandenen Radikale feststellen, derart, daß in der Reihe OH, COOH, NH_2, CHO, NO_2, Halogen, CH_3 die depolymerisierende Kraft abnimmt. Ein Lösungsmittel also mit einer geringen Dielektrizitätskonstante, das nur CH_3 oder Halogen enhält, wird daher am klaresten den tatsächlichen Zustand des gelösten Stoffes widerspiegeln. Im Tetrachloräthylen, dessen Dielektrizitätskonstante von Herrn Dr. Werner im

hiesigen Institut zu 2,37 bestimmt wurde, vereinigen sich beide Voraussetzungen. Da sein Charakter als Lösungsmittel in der Ebullioskopie noch nicht untersucht ist, wurde Tetrachloräthylen als ebullioskopisches Lösungsmittel für die folgenden Versuche herangezogen.

Tetrachloräthylen $Cl_2C = CCl_2$ und mit ihm die anderen gechlorten Kohlenwasserstoffe gehören jetzt zu den bequem zu beschaffenden Substanzen, da die Technik ihre Herstellung übernommen hat. Als Ausgangsmaterial dienen einerseits die natürlichen Naphthagase [4]) oder Acethylen [5]), dessen Darstellung aus Kalziumcarbid auch nur in großen Mengen vorhandene Stoffe voraussetzt, und andererseits Chlor, das als lästiges Abfallprodukt bei der Elektrolyse der Alkalichloride nur zu gern einer produktiven Verwendung zugeführt wird. Tetrachloräthylen speziell wird aus Pentachloräthylen durch Abspaltung von HCl mit alkoholischem Kali, oder nach den Patenten der Firma Wacker in München [6]) mittels alkalisch wirkender Substanzen in wässriger Lösung, bezw. Suspension dargestellt. Es fällt auch häufig bei den Fraktionierrückständen der anderen gechlorten Kohlenwasserstoffe ab.

Da Tetrachloräthylen also ein verhältnismäßig leicht zugängliches, billiges Produkt ist, hat es auch eine ausgedehnte technische Verwendung auf Grund seiner Eigenschaften gefunden. Nach K. A. Hofmann [7]) schließt sich Tetrachloräthylen in vieler Hinsicht dem Verhalten der gesättigten Kohlenwasserstoffe an, da die für die Aethylendoppelbindung charakteristische Anlagerungsfähigkeit stark herabgemindert ist. So bleibt Tetrachloräthylen auch nach wochenlangem Schütteln mit $HgCl_2$ in H_2O, CH_3OH oder C_2H_5OH mit oder ohne Zusatz von CH_3COONa unverändert. Alkalische $Hg(CN)_2$ lösung wirkt substituierend unter Bildung salzartiger Körper wie $Hg(CCl = CCl_2)_2$. Jod wird weder im Dunklen noch im Tageslicht angelagert, Brom dagegen wird addiert. Die addierende Kraft des

Tetrachloräthylens ist aber gegenüber der des Dichloräthylens und des Trichloräthylens am geringsten.

Diese Indifferenz, verbunden mit der für den Großbetrieb sehr wichtigen Eigenschaft, sich nicht zu entzünden, macht das Tetrachloräthylen zu einer in der Technik als Lösungsmittel geschätzten Flüssigkeit, da sich Schwefel und Fette in erheblichen Mengen in ihr auflösen lassen. Es findet daher in den verschiedensten Zweigen der Industrie eine ausgedehnte Verwendung: man benutzt es als Extraktionsmittel zur analytischen Entölung der Oelfarben [8]), zur Bestimmung des freien Schwefels im Goldschwefel [9]), zur Fettbestimmung in Futtermitteln [10]) und anderes mehr.

Die erste Aufgabe folgender Untersuchungen muß es nun sein, nach erfolgter Reinigung des technischen Produktes seine Auflösungsfähigkeit für die bei ebullioskopischen Messungen in Frage kommenden Stoffe festzustellen. Alsdann wird sein Verhalten als ebullioskopisches Lösungsmittel zu klären sein.

I. Teil.

Orientierende Löslichkeitsversuche.

Für die vorliegenden Versuche wurde das Tetrachloräthylen von der Firma Dr. Alexander Wacker, München, bezogen. Das technische Produkt wurde mit Natriumsulfat getrocknet und mit Hilfe eines Rektifikators überdestilliert, wobei es anfangs innerhalb 4° Celsius überging. Da die Dämpfe Kork nicht angreifen, konnten Korkdichtungen in Anwendung kommen. Durch 6 bis 8 maliges Destillieren in der gleichen Apparatur wurde die für die ebullioskopische Methode notwendige Reinheit erzielt, indem die Gesamtmenge des Lösungsmittels konstant überging. Die Flüssigkeit wurde in braunen Stöpselflaschen über Natriumsulfat aufbewahrt.

Da der Siedepunkt des Tetrachloräthylens zu 121,9° Celsius bei 760 mm Hg bestimmt wurde, kamen für die ebullioskopischen Untersuchungen nur Stoffe in Frage, deren Siedepunkt mindestens 100° höher als der des Lösungsmittels liegt. Zur besseren Uebersicht wurden zuerst Lösungsversuche unter diesem Gesichtspunkt angestellt und ihre Ergebnisse tabellarisch geordnet.

Die gut getrocknete, fein pulverisierte Substanz wurde in ca. 10 ccm des Lösungsmittels eingetragen. Stoffe, die sich hierbei schon in der Kälte lösten, sind in der folgenden Tabelle als leicht löslich bezeichnet; solche, die erst bei Temperaturen um 120° herum in Lösung gingen, sind als lösliche Substanzen aufgeführt, und Stoffe endlich, die sich auch bei längerem Kochen nicht lösen, sind als unlöslich bezeichnet.

Substanz	Schmelzp.	Siedep.	Löslichkeit
Zinkperchlorat $Zn(ClO_4)_2$			unlöslich
Kupferperchlorat $Cu(ClO_4)_2$			unlöslich
Kobaltperchlorat $Co(ClO_4)_2$			unlöslich
Kadmiumperchlorat $Cd(ClO_4)_2$			unlöslich
Quecksilberjodid HgJ_2			s. schw. lösl.
Cyankalium KCN			unlöslich
Jodkalium KJ			unlöslich
Silbernitrat $AgNO_3$			unlöslich
Natriumsulfat Na_2SO_4			unlöslich
Schwefel S	114°	444°	löslich
Selen, metallische Form Se	219°	690°	unlöslich
Selen, rote Form Se			unlöslich
Buttersaures Natrium C_3H_7COONa			unlöslich
Kalziummalonat $CH_2(CO_2)_2Ca$			unlöslich
β-naphthalinsulfosaures Natrium $C_{10}H_7SO_3Na$			unlöslich
Kaliumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OK$			s. schw. mit schwach gelb. Farbe lösl.
Lithiumpikrat $C_6H_2(NO_2)_3OLi$			

Substanz	Schmelzp.	Siedep.	Löslichkeit
Triphenylmethylperchlorat $(C_6H_5)_3C.ClO_4$			unlöslich
Anisyltriphenylmethylperchlorat $C_6H_4(OCH_3).(C_6H_5)_2.C.ClO_4$			unlöslich
Salzsaures Methylamin $CH_3NH_2.HCl$			unlöslich
Piperidinhydrochlorid $C_5H_{11}N.HCl$			unlöslich
Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4NJ$			unlöslich
Tetraisoamylammoniumjodid $(C_5H_{11})_4NJ$			unlöslich
Tetraäthylammoniumstyphnat $(C_2H_5)_4N.O(OH)(NO_2)_3H.C_6$			unlöslich
Äthylbenzylanilinpikrat $N(C_6H_5)(C_2H_5)(C_6H_5CH_2).(C_6H_2(NO_2)_3OH)$			mit gelber Farbe löslich
Tetraäthylammoniumpikrat $N(C_2H_5)_4.C_6H_2(NO_2)_3OH$			unlöslich
2,4 Dinitrophenylpyridiniumpikrat $C_6H_5(NO_2)_2.C_6H_4N.C_6H_2(NO_2)_3OH$			unlöslich
Naphthalinpikrat $(C_{10}H_8)C_6H_2(NO_2)_3OH$	149		l. löslich
Anthracenpikrat $C_{14}H_{10}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$	181		l. löslich
α-Naphthonitril $C_{10}H_7CN$	37	298	l. löslich
Naphthalin $C_{10}H_8$	80	218	l. löslich
Anthracen $C_6H_4(CH)_2C_6H_4$	217	351	l. löslich
Phenanthren $(C_6H_4)_2.(CH)_2$	100	340	l. löslich
Triphenylmethan $CH.(C_6H_5)_3$	92	359	l. löslich
Benzophenon $(C_6H_5)_2CO$	48	306	l. löslich
α-Naphthylphenylketon $(C_{10}H_7).CO.(C_6H_5)$		385	l. löslich
Benzil $(C_6H_5.CO)_2$	95	347	l. löslich
Benzoin $C_6H_5.CO.CH(OH).C_6H_5$		344	l. löslich
Diphenyläther $(C_6H_5)_2O$	28	259	l. löslich

Substanz	Schmelzp.	Siedep.	Löslichkeit
β-Phenylbuttersäureäthylester $C_2H_5.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$		235	l. löslich
Cetylalkohol $C_{15}H_{31}CH_2OH$	50		l. löslich
Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3C.OH$	162	380	l. löslich
Glycerin $(C_3H_5)(OH)_3$		290	unlöslich
Mannit $(CH_2OH)(CHOH)_4.CH_2OH$			unlöslich
Zimtaldehyd $C_6H_5.CH=CH.CHO$	129/20		l. löslich
p-Oxybenzaldehyd $C_6H_4(OH)CHO$	115		löslich
Triisoamylamin $(C_5H_{11})_3N$		235	l. löslich
Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$	127		l. löslich
Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$	54	302	l. löslich
α-Naphthylamin $(C_{10}H_7)NH_2$	50	300	l. löslich
p-Nitranilin $(C_6H_4)NO_2.NH_2$	147		löslich
Acetanilid $C_2H_3O.NH.C_6H_5$		304	l. löslich
Acetamid $C_2H_3O.NH_2$		222	unlöslich
Cyanacetamid $CH_2(CN)CO.NH_2$	118		löslich
Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$		290	löslich
Benzoësäure $C_6H_5.COOH$	121	249	l. löslich
o-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)COOH$	147		löslich
m-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)COOH$	141		löslich
p-Nitrobenzoësäure $C_6H_4(NO_2)COOH$	238		unlöslich
o-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.COOH$		259	l. löslich
m-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.COOH$		263	l. löslich
p-Toluylsäure $CH_3.C_6H_4.COOH$		275	l. löslich
o-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	155		l. löslich
m-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	188		unlöslich
p-Oxybenzoësäure $C_6H_4(OH)COOH$	210		unlöslich
Sulfanilsäure $C_6H_4(NH_2)COOH$		280	unlöslich

Substanz	Schmelzp.	Siedep.	Löslichkeit
Benzilsäure $(C_6H_5)_2.C(OH)COOH$	150		löslich
Zimtsäure $(C_6H_5)CH=CH.COOH$	133	300	l. löslich
α-Cyanzimtsäure $C_6H_5.CH=C(CN)COOH$	180	300	s. schw. lösl.
Palmitinsäure $C_{15}H_{31}COOH$		215/15	l. löslich
Stearinsäure $C_{17}H_{35}COOH$		232/15	l. löslich
Amidoazobenzol $C_6H_5.N=N.C_6H_4(NH_2)$		225/120	unlöslich
Diazoamidobenzol $C_6H_5N=N(NH.C_6H_5)$	168		mit gelber Farbe lösl.
Azobenzol $C_6H_5N=NC_6H_5$		296	mit gelber Farbe lösl.
Nitrosodimethylanilin $C_6H_4(NO).NH(CH_3)$	85		mit grüner Farbe lösl.
Fluoreszein $C_{20}H_{22}O_5$	290		unlöslich
Thymol $C_6H_3.CH_3.C_3H_7OH$	51	232	l. löslich
o-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$		214	löslich
p-Nitrophenol $C_6H_4(NO_2)OH$	114		unlöslich
Pikrinsäure $C_6H_2(NO_2)_3OH$	122		mit gelber Farbe lösl.
Resorcin $C_6H_4(OH)_2$		277	löslich
Brenzcatechin $C_6H_4(OH)_2$			s. schw. lösl.
Hydrochinon $C_6H_4(OH)_2$			unlöslich

Bei näherer Betrachtung der Tabelle zeigt sich nun folgendes: Im allgemeinen sind die organischen Substanzen leicht löslich, bezw. löslich, während die anorganischen Körper unlöslich, mindestens sehr schwer löslich sind.

Von den anorganischen Substanzen löste sich nur der Schwefel. Salze der typischen, starken anorganischen Säuren, z. B. der Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich nicht. Cyankalium ist ebenfalls unlöslich, obwohl

Ersatz des Kaliums durch die $C_{10}H_7$ gruppe Löslichkeit hervorruft, weil dadurch der anorganische Charakter der Verbindung aufgehoben wird. Von den Salzen der Jodwasserstoffsäure zeigt HgJ_2 eine ganz geringe Löslichkeit, die aber durch Ersatz des Metalls durch tetraalkylierte Ammoniumbasen nicht gesteigert wird, wie die Unlöslichkeit des Tetrapropylammoniumjodids und des Tetraisoamylammoniumjodids zeigt. Die vier untersuchten Perchlorate des Zinks, Kadmiums, Kupfers und Kobalts waren unlöslich. Diese Eigenschaft bleibt auch bestehen, wenn man die Metalle durch organische Reste, wie Anisyltriphenylmethyl und Triphenylmethyl ersetzt. Verbindungen der Salzsäure mit organischen Basen erwiesen sich auch als unlöslich, ebenso Metallsalze organischer Säuren. Unter den rein organischen Salzen endlich, wie Tetraäthylammoniumstyphnat, Tetraäthylammoniumpikrat erwies sich nur das Aethylbenzylanilinprikat, Anthracen- und Naphthalinpikrat als löslich. Typische Salze sind also im Tetrachloräthylen im allgemeinen unlöslich.

Von den organischen Körpern waren die Kohlenwasserstoffe leicht löslich; ebenso alle untersuchten Ketone, Aether und Ester. Die gebräuchlichsten Vertreter der letzten beiden Körperklassen, sowie die der einwertigen und zweiwertigen Alkohole fielen ihres zu niedrigen Siedepunktes wegen aus dem Rahmen der Untersuchungen. Triphenylkarbinol und Cetylalkohol erwiesen sich als leicht löslich, während mehrwertige Alkohole, wie Glycerin und Mannit unlöslich waren. Die Häufung von OH gruppen vermindert also hier die Löslichkeit, wie auch die geringere Löslichkeit des p-Oxybenzaldehyds zeigt, obwohl typische Aldehyde, wie Zimtaldehyd, sich als löslich erwiesen. Die Doppelbindung übt keinen wesentlichen Einfluß auf die Löslichkeit aus. α-Naphthylamin als primäres, Diphenylamin als sekundäres und Triphenyl- und Triamylamin als tertiäre Amine waren alle leicht löslich. Durch den

Eintritt der Nitrogruppe wird die Löslichkeit des p-Nitroanilins geringer.

Von den Säureamiden erwies sich Benzamid als löslich, Acetamid dagegen als unlöslich. Acetanilid war leicht löslich, Cyanacetamid löslich. Es ist also kein einheitliches Verhalten der Säureamide gegenüber dem Tetrachloräthylen in Bezug auf ihre Löslichkeit festzustellen.

Die organischen Säuren sind im allgemeinen leicht löslich. An dieser Eigenschaft ändert die lange Kohlenstoffkette der Stearin- und Palmitinsäure, wie auch die Doppelbindung in der Zimtsäure nichts. Der Eintritt der Cyangruppe macht aber die α-Cyanzimtsäure zu einer im Tetrachloräthylen sehr schwer löslichen Substanz; ebenso ist die Löslichkeit der Benzilsäure durch die Anwesenheit der OH gruppe beschränkt. Die Schwerlöslichkeit der Sulfanilsäure wird nun wohl weniger durch das Vorhandensein der Aminogruppe, als durch die Parastellung derselben bewirkt. p-Nitrobenzoësäure und p-Oxybenzoësäure erwiesen sich bei Leichtlöslichkeit der Orthoverbindungen ebenfalls als unlöslich. Der stärkere Einfluß der OH gruppe vor dem der Nitrogruppe kommt in der Schwerlöslichkeit der m-Oxybenzoësäure zum Ausdruck

Die Phenole bestätigen die bei den Säuren gemachten Betrachtungen. Phenol fällt seines zu niedrigen Siedepunktes wegen aus dem Rahmen der Untersuchungen. Thymol ist leicht löslich, während die 2 OH gruppen des Resorcins und Brenzcatechins dieselben schon zu sehr schwer löslichen Körpern machen. Die 2 OH gruppen in Para stellung bewirken die völlige Unlöslichkeit des Hydrochinons. Die schwächere Wirkung der Nitrogruppe kommt in der Löslichkeit der Pikrinsäure zum Ausdruck. Ebenso erweist sich o-Nitrophenol noch als löslich, während die para ständige Nitrogruppe im p-Nitrophenol dasselbe schon zu einem unlöslichen Körper macht.

Häufung von OH gruppen bewirkt also Unlöslichkeit, und Substitution in Parastellung macht Körper, deren Orthoverbindung löslich ist, ebenfalls unlöslich.

II. Teil.

Ermittelung der molekularen Siedepunktserhöhung.

Nachdem durch die Lösungsversuche eine Uebersicht über die Stoffe gewonnen war, die für die ebullioskopischen Messungen in Betracht kommen, wurde mit den Messungen zur Ermittelung der Konstante begonnen. Für alle Versuche diente die Beckmannsche Apparatur. Da Tetrachloräthylen Gummi angreift, mußten alle Gummiverschlüsse durch dichtschließende Asbestwickelungen ersetzt werden. Im Siederohr war zur schnelleren Wärmeleitung und Vermeidung der Siedeverzüge ein Platinstift eingeschmolzen. Eine 3 bis 4 cm hohe Schicht Granaten sorgte für gute Abkühlung der Dampfblasen. Das Quecksilbergefäß des Beckmannschen Thermometers befand sich ½ cm über den Granaten und zwar ½—1 cm vom Lösungsmittel bedeckt. Als Heizquelle diente eine 50kerzige Kohlenfadenlampe, auf welche der äußere Glascylinder des Siedemantels mit Asbest so aufgebunden war, daß keine Luftströmungen Temperaturschwankungen herbeiführen konnten. Durch einen aus Asbestwickelungen bestehenden, mit ganz dünnem Kupferdraht haltbar gemachten Ring wurde ein dichter Verschluß zwischen äußerem und innerem Cylinder hergestellt und so der als Siedemantel dienende Luftmantel auch oben abgedichtet. In einem gleichen kleineren Asbestring hing dann das eigentliche Beckmannsche Gefäß, welches am oberen Hals eingeklammert war, und dessen längerer Tubus

mit dem schweren Kühlrohr ebenfalls durch eine Klammer unterstützt war.

Das Lösungsmittel wurde direkt vor jedem Versuch noch einmal destilliert, eingewogen und 0,2 g für den in Dampfform übergegangenen Anteil in Abzug gebracht. Nach dem Zusammensetzen der Apparatur nahm das Anheizen und Einstellen des Siedepunktes 1—1¼ Stunde in Anspruch. Um festzustellen, ob das Lösungsmittel sich bei längerem Sieden auch nicht zersetzt, wurde es als solches drei Stunden lang im Sieden erhalten. Da der Siedepunkt, abgesehen von den geringen durch Strom- und Druckschwankungen hervorgerufenen Abweichungen, konstant blieb, fand eine Zersetzung also nicht statt. Die durch Luftdruckänderungen hervorgerufenen Schwankungen des Siedepunktes wurden nicht rechnerisch ausgemerzt, sondern der Versuch lieber noch einmal wiederholt, wenn die Ablesung des Barometers vor und nach dem Versuch erhebliche Abweichungen zeigte.

Die zur Auflösung bestimmten Substanzen wurden teilweise von Kahlbaum bezogen, teilweise selbst hergestellt und mir auch teilweise von Herrn Professor Walden zur Verfügung gestellt. Die Substanzen wurden dann auf die übliche Art durch Umkristallisieren, Destillieren usw. gereinigt, und ihre Reinheit durch Bestimmung des Schmelz- resp. Siedepunktes festgestellt. Flüssigkeiten wurden in eine kleine Wägepipette aufgesaugt, während feste Substanzen in Pillenform zur Wägung gelangten, deren Festigkeit der Substanz je nach ihrer größeren oder geringeren Löslichkeit angepaßt wurde. Die Eintragung der Pillen in das Siedegefäß geschah mit einem langen, schmalen Nickelspatel, um ein Haftenbleiben von Substanzteilchen im oberen Ende des Tubus', und somit eine Verzögerung der Auflösung zu vermeiden. Die Dauer der Auflösung war im allgemeinen nicht erheblich, und die Konstanz des Quecksilberfadens im Thermometer war meistens

nach 5—10 Minuten erreicht, so daß eine weitere Eintragung der zu messenden Substanz erfolgen konnte. Da meistens sechs Pillen eingetragen wurden, so daß sich die Anfangskonzentration ungefähr verzehnfachte, ergibt sich die Dauer des ganzen Versuches zu ¾ bis 1 Stunde. Bei schwerer löslichen Substanzen ist eine wesentlich längere Versuchsdauer nicht zu vermeiden.

Die theoretische Bestimmung der ebullioskopischen Konstante des Tetrachloräthylens geschah erstens nach der van't Hoffschen Gleichung [11]):

$$K = \frac{R\,T^2}{q}$$

worin R die allgemeine Gaskonstante = 0,0198, T die Siedetemperatur in absoluter Zählung und q die molekulare Verdampfungswärme pro g bedeutet. Da der Siedepunkt des Tetrachloräthylens zu 121,9° C ermittelt wurde, ist für T 394,9° zu setzen. Die molekulare Verdampfungswärme des Tetrachloräthylens ist nach Herz-Rathmann [12]) = 8554 Cal., und die molekulare Verdampfungswärme pro g dann 51,53 Cal. Es ergibt sich danach für

$$K = \frac{0{,}0198 \cdot 394{,}9^2}{51{,}53}, \text{ oder}$$

$$K = 60{,}07\ ^*)$$

Alsdann nach Beckmann [13])

$$K = 0{,}00097 \cdot T \cdot M$$

worin T die Siedetemperatur des Lösungsmittels in absoluter Zählung, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels bedeutet. T = 394,9°; M = 166,0. Dann ergibt sich

$$K = 0{,}00097 \cdot 394{,}9 \cdot 166, \text{ oder}$$

$$K = 63{,}57$$

*) vergl. auch Z S. physik Ch. **65**, 271 (1909).

Zur experimentellen Bestimmung der ebullioskopischen Konstante wurde ein Kohlenwasserstoff, Naphthalin, zwei Ketone, Benzil und Benzophenon, und ein Amin, Diphenylamin, herangezogen. Von allen vier Körpern wurden je zwei getrennte Messungsreihen ausgeführt, deren Konzentrationen ineinander greifend gewählt waren. Aus dem arithmetischen Mittel der durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung gefundenen vier Werte ergibt sich dann die den weiteren Messungen zugrunde gelegte Konstante.

In den folgenden Tabellen ist t die abgelesene Siedepunktserhöhung in Graden Celsius, c die Konzentration der Lösung, K die mit Hilfe des bekannten Molekulargewichtes des betreffenden Stoffes ermittelte Siedekonstante und v endlich das mit Hilfe des bei der Siedetemperatur zu 1,4219 ermittelten spezifischen Gewichtes berechnete Volumen in ccm, das 1 g Mol bei der Konzentration c gelöst enthält.

Naphthalin $C_{10}H_8$ $M_{theoretisch} = 128{,}06$
Schmelzpunkt $= 80^0$

Nr.	t	c	K	v
I	0,252	0,5964	54,11	15 100
II	0,338	0,8132	53,00	11 070
I	0,591	1,436	52,68	6 272
II	0,737	1,791	52,48	5 028
I	0,961	2,391	51,46	3 767
II	1,515	3,767	51,28	2 391
I	1,643	4,175	50,40	2 154
II	2,341	4,944	50,22	1 515

Benzil $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$ $M_{theoretisch} = 210{,}08$
Schmelzpunkt $= 95^0$

Nr.	t	c	K	v
I	0,221	0,8497	54,64	17 390
II	0,220	0,8554	53,90	17 276
I	0,430	1,686	53,56	13 890

Nr.	t	c	K	v
II	0,481	1,888	53,41	7 827
I	0,675	2,685	52,81	5 503
II	0,720	2,867	52,63	4 992
I	0,922	3,703	52,32	3 990
II	0,998	4,027	51,94	3 670
I	1,152	4,691	51,59	3 149
I	1,402	5,854	50,31	2 524
II	1,493	6,273	49,88	2 356

Benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$ $M_{tehoretisch} = 182{,}08$
Schmelzpunkt $= 48^0$

Nr.	t	c	K	v
II	0,254	0,8389	55,02	12 800
I	0,549	1,830	54,61	6 997
II	0,793	2,679	53,78	4 783
II	1,058	3,623	53,05	3 534
I	1,492	4,049	52,63	3 086
II	1,355	4,708	52,30	2 720
I	1,782	6,290	51,58	2 036

Diphenylamin $NH(C_6H_5)_2$ $M_{theoretisch} = 169{,}10$
Schmelzpunkt $= 54^0$

Nr.	t	c	K	v
II	0,222	0,6895	54,41	17 248
I	0,464	1,421	53,72	8 369
II	0,838	2,656	53,30	4 478
I	1,054	3,406	52,47	3 493
I	1,314	4,275	51,98	2 782
II	1,810	6,000	51,00	1 982
II	2,144	7,201	50,35	1 651

Der Mittelwert der aus all diesen Messungen durch Extrapolation auf unendliche Verdünnung gefundenen Konstante betrug 55,0. Den folgenden Messungen ist $K = 55{,}0$ zugrunde gelegt. Berechnen wir hieraus rückwärts die Verdampfungswärme q, so erhalten wir:

$$q = \frac{0{,}0198 . 394{,}9^2}{55{,}0}$$

q = 56,14 pro g Mol

q = 9319,6 Cal.

Untersuchungen über den Molekalarzustand von Stoffen verschiedener Körperklassen.

In den folgenden Tabellen ist das gefundene Molekulargewicht M, die Siedepunktserhöhung t, und der Prozentgehalt c angeführt. Aus diesen Daten ist dann mit Hilfe des theoretischen Molekulargewichtes, der Grad der Assoziation x oder der der Solvolyse i berechnet. Mit Hilfe des zu 1,4219 bestimmten spezifischen Gewichtes des Tetrachloräthylens beim Siedepunkt ist das Volumen in ccm ermittelt, das dem Prozentgehalt c entspricht, wenn 1 Mol darin gelöst ist. Die i- und v-Werte ergeben endlich die Sovolysationskonstante für binäre Salze

$$K_0 = \frac{(i-1)^2}{(2-i).v}$$

I. Kohlenwasserstoffe.

I. Phenanthren $C_{14}H_{10}$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 178,08

Schmelzpunkt = 100°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,168	0,5454	178,5	1,00	22 960
2.	0,380	1,268	178,8	1,00	9 877
3.	0,606	2,004	180,9	1,01	6 249
4.	0,815	2,672	180,3	1,01	4 687
5.	1,045	3,441	181,1	1,02	3 640
6.	1,276	4,206	181,3	1,02	2 984

2. Naphthalin $C_{10}H_8$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 128,06

Schmelzpunkt = 80°

Nr.	t	c	M	x	v
I.	0,252	0,5964	128,8	1,006	15 100
II.	0,338	0,8132	131,0	1,02	11 076
I.	0,591	1,436	132,3	1,03	6 272
II.	0,737	1,791	132,3	1,03	5 028
I.	0,961	2,391	153,4	1,05	3 767
II.	1,515	3,767	135,3	1,06	2 391
I.	1,643	4,175	138,3	1,08	2 154
II.	2,341	5,944	138,2	1,08	1 515

3. Anthracen $C_{14}H_{10}$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 178,08

Schmelzpunkt 217°

Nr.	t	c	M	i	v
1.	0,242	0,7439	169,0	1,05	16 840
2.	0,454	1,424	172,5	1,03	8 795
3.	0,732	2,274	170,8	1,04	5 505
4.	1,024	3,186	171,1	1,04	3 931
5.	1,370	4,266	175,2	1,02	3 936
6.	1,565	4,996	175,5	1,01	2 507

4. Triphenylmethan $(C_6H_5)_3CH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 244,13

Schmelzpunkt 92°

Nr.	t	c	M	i	v
1.	0,200	0,8488	233,4	1,04	20 230
2.	0,587	2,515	235,7	1,04	6 827
3.	0,759	3,261	236,3	1,03	5 265
4.	0,931	4,001	236,4	1,03	4 291
5.	1,062	4,623	239,4	1,02	3 714

Die Kohlenwasserstoffe zeigen also ein normales Verhalten. Zahl und Lagerung der Benzolkerne üben keinen verändernden Einfluß aus.

II. Aether und Ester.

5. Diphenyläther $C_6H_5.O.C_6H_5$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 170,8

Schmelzpunkt 28°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,270	0,8358	170,2	1,00	14 370
2.	0,538	1,671	170,8	1,00	7 188
3.	0,837	2,602	171,6	1,01	4 616
4.	1,149	3,513	172,1	1,01	3 420
5.	1,457	4,580	172,6	1,01	2 623
6.	1,661	5,248	173,8	1,02	2 289

6. α—Phenylbuttersäureäthylester K = 55,0

$CH_3.CH_3.CH(C_6H_5).COOC_2H_5$ $M_{theoretisch}$ = 192

Siedepunkt = 235°

Nr.	t	c	M	i	v
1.	0,357	1,196	184,3	1,04	11 290
2.	0,608	2,040	184,6	1,04	6 619
3.	0,869	2,943	186,3	1,03	4 588
4.	1,185	3,963	184,0	1,04	3 487
5.	1,430	4,812	185,6	1,04	2 803
6.	1,709	5,961	186,8	1,03	2 265
7.	1,924	6,665	190,1	1,01	2 026

Da sich der Diphenyläther und α-Phenylbuttersäureäthylester normal verhielten, wurde von weiteren Versuchen von Körpern dieser Klasse abgesehen. Ihre gebräuchlichsten Vertreter sind, ihres zu niedrigen Siedepunktes wegen für die vorliegenden Untersuchungen unbrauchbar.

III. Ketone.

7. Benzil $(C_6H_5CO)_2$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 210,08

Schmelzpunkt = 95°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,221	0,8497	209,2	1,00	17 390
2.	0,430	1,686	213,4	1,02	13 890

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,675	2,685	216,5	1,03	5 503
4.	0,922	3,703	218,4	1,04	3 990
5.	1,152	4,691	221,9	1,06	3 149
6.	1,402	5,854	227,2	1,08	2 524

8. Benzophenon. $C_6H_5.CO\ C_6H_5$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 182,08
Schmelzpunkt 48°

Nr.	t	c	M	i	x	v
II.	0,254	0,8389	175,8	1,04		12 800
I.	0,549	1,830	181,5	1,00		6 997
II.	0,793	2,679	179,9	1,01		4 783
II.	1,058	2,623	182,3		1,00	3 534
I.	1,492	4,149	188,2		1,03	3 086
II.	1,355	4,708	186,5		1,02	2 720
I.	1,782	6,290	210,5		1,15	2 036

9. α—Naphtylphenylketon K = 55,0
$C_{10}H_7.CO.C_6H_5$ $M_{theoretisch}$ = 232,10
Schmelzpunkt = 75°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,248	1,059	235,0	1,01	15 414
2.	0,508	2,173	235,3	1,01	7 512
3.	0,749	3,271	240,2	1,03	4 990
4.	0,993	4,412	244,3	1,05	3 700
5.	1,252	5,661	248,9	1,07	2 884
6.	1,440	6,609	252,4	1,09	2 470

10. Benzoin
$C_6H_5.CO.CHOH.C_6H_5$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 212,1
Schmelzpunkt = 134°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,200	0,7733	212,7	1,00	19 290
2.	0,366	1,460	220,5	1,03	10 217
3.	0,561	2,257	226,4	1,07	6 609
4.	0,715	2,979	229,2	1,08	5 007

Nr.	t	c	M	x	v
5.	0,865	3,706	235,7	1,11	4 025
6.	1,011	4,355	236,9	1,12	3 426

Die Ketone verhalten sich also ebenfalls normal. Die alkoholische Gruppe des Benzoins bringt keine Aenderung in diesem Verhalten hervor, da die Alkohole, wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, ebenfalls monomolekular gelöst sind.

IV. Alkohole.

11. Cetylalkohol $C_{16}H_{33}OH$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 242,27
Schmelzpunkt = 50°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,110	0,4903	245,1	1,01	34 753
2.	0,230	1,052	251,5	1,04	16 196
3.	0,548	2,522	253,1	1,05	6 756
4.	0,741	3,588	266,3	1,10	4 749
5.	0,817	3,931	264,6	1,09	4 334

12. Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3.COH$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 260,13
Schmelzpunkt = 162°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,100	0,4773	262,5	1,01	38 330
2.	0,221	1,057	263,0	1,01	17 312
3.	0,385	1,891	270,2	1,04	9 675
4.	0,582	2,799	264,5	1,02	6 536
5.	0,774	3,746	266,2	1,02	4 884
6.	0,882	4,326	269,8	1,04	4 229

Die Alkohole verhalten sich normal. Alkohole mit kurzer Kohlenstoffkette konnten ihres niedrigen Siedepunktes wegen nicht untersucht werden.

V. Aldehyde.

13. Zimtaldehyd.

$C_6H_5.CH=CH.CHO$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 132,06

Siedepunkt = 129° bei 20 mm Hg.

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,198	0,4756	132,1	1,00	19 543
2.	0,455	1,114	134,6	1,03	8 337
3.	0,701	1,789	140,4	1,06	5 191
4.	1,025	2,710	145,4	1,10	3 427
5.	1,294	3,473	147,6	1,12	2 674
6.	1,636	4,521	152,2	1,15	2 054

Der Zimtaldehyd zeigt eine ganz geringe Assoziation, was wohl ausschließlich mit seinem Charakter als Aldehyd in ursächlichem Zusammenhang steht.

VI. Säuren.

14. Stearinsäure. K = 55,0

$C_{17}H_{88}COOH$ $M_{theoretisch}$ = 284,29

Schmelzpunkt = 69°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,075	0,5242	384,4	1,35	24 065
2.	0,152	1,087	393,5	1,38	18 393
3.	0,251	1,817	398,2	1,40	11 055
4.	0,339	2,534	411,1	1,44	7 535
5.	0,439	3,346	419,2	1,47	5 977
6.	0,550	4,241	424,1	1,49	4 714

15. Palmitinsäure $C_{15}H_{81}COOH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 256,26

Schmelzpunkt 62°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,125	0,7762	341,5	1,33	29 226
2.	0,210	1,369	358,7	1,40	16 471

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,303	2,034	369,2	1,44	11 077
4.	0,398	2,763	381,8	1,50	8 211
5.	0,485	3,464	392,8	1,53	6 549
6.	0,542	3,948	400,7	1,56	5 746

16. Zimtsäure

$C_6H_5.CH=CH.COOH$

K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 148,06

Schmelzpunkt = 133°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,186	0,8535	252,4	1,704	12 201
2.	0,382	1,928	256,3	1,731	5 401
3.	0,568	2,735	264,8	1,788	3 807
4.	0,701	3,462	271,6	1,834	3 008
5.	0,841	4,162	272,2	1,838	2 502
6.	0,950	4,720	279,6	1,888	2 206

17. Benzoesäure $C_6H_5.COOH$

K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 122,0

Schmelzpunkt = 121°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,204	1,230	217,5	1,78	6 975
2.	0,422	2,516	215,0	1,76	3 410
3.	0,600	3,729	224,1	1,84	2 301
4.	0,873	4,898	227,0	1,86	1 752
5.	1,093	6,968	229,9	1,88	1 231

18. o-Toluylsäure

$CH_3.C_6H_4.COOH$

K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 136,06

Schmelzpunkt 104°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,235	0,9172	214,6	1,56	10 432
2.	0,437	1,743	219,3	1,61	5 489
3.	0,622	2,588	228,2	1,70	3 697
4.	0,789	3,346	233,2	1,71	2 859
5.	0,981	4,274	239,6	1,76	2 239
6.	1,160	5,052	239,5	1,76	1 894

19. m-Toluylsäure

$CH_3.C_6H_4.COOH$

$K = 55{,}0$

$M_{theoretisch} = 136{,}06$

Schmelzpunkt = 110°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,236	0,9702	226,1	1,662	9 836
2.	0,409	1,748	235,1	1,73	5 474
3.	0,613	2,669	239,5	1,76	3 585
4.	0,761	3,436	242,7	1,78	2 786
5.	1,007	4,509	246,3	1,81	2 122
6.	1,263	5,730	249,5	1,83	1 670

20. p-Toluylsäure

$CH_3.C_6H_4.COOH$

$K = 55{,}0$

$M_{theoretisch} = 136{,}06$

Schmelzpunkt 179°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,183	0,7846	235,8	1,73	12 198
2.	0,377	1,668	243,3	1,79	5 736
3.	0,580	2,655	251,2	1,85	3 604
4.	0,732	3,376	253,7	1,86	2 834
5.	0,934	4,377	257,8	1,89	2 186
6.	1,058	4,985	259,1	1,90	1 919

21. o-Nitrobenzoesäure

$NO_2.C_6H_4.COOH$

$K = 55{,}0$

$M_{theoretisch} = 167{,}05$

Schmelzpunkt 147°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,160	0,7814	268,6	1,608	15 035
2.	0,294	1,573	294,4	1,762	7 469
3.	0,426	2,494	322,0	1,928	4 711
4.	0,537	3,470	355,4	2,127	3 385

5. Die nächste eingeworfene Pille löste sich nicht mehr.

22. m-Nitrobenzoesäure
$NO_2.C_6H_4.COOH$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 167,05
Schmelzpunkt = 141°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,153	0,7446	267,7	1,60	15 778
2.	0,299	1,625	298,7	1,79	7 230
3.	0,426	2,503	323,1	1,92	4 694
4.	0,544	3,490	344,3	2,06	3 366
5.	0,654	4,456	365,6	2,19	2 636
6.	0,802	5,850	391,4	2,34	2 008

Die Säuren sind im Tetrachloräthylen also polymer gelöst; und zwar zeigen Palmitin- und Stearinsäure einen geringeren Polymeriegrad als die aromatischen Säuren. o-, m- und p-Toluylsäure weichen in ihrem Assoziationsgrad kaum von dem der Benzoesäure und unter einander ab. Durch Ersatz der osmotisch unwirksamen CH_3gruppe durch OH sollte der Einfluß der Stellung des Substituenten auf den Molekularzustand der betreffenden Verbindung untersucht werden. Die Unlöslichkeit der m- und p-Oxybenzoesäure vereitelte diesen Versuch. Durch Ersatz der OHgruppe durch NO_2 wurde auch nur eine Löslichkeit zweier geometrischer Isomerer erreicht. Die o- und m-Nitrobenzoesäuren zeigten aber einen höheren Polymeriegrad als die entsprechenden Toluylsäuren. Es ist also ein spezifischer Einfluß des Substituenten auf die Molekulargröße der Verbindung festzustellen. Die Zimtsäure schließt sich in ihrem Verhalten der Benzoesäure und nicht dem geringeren Polymeriegrad der Palmitinsäure an.

VII. Phenole.

23. Thymol $C_6H_3.CH_3.C_3H_7.OH$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 150,11
Schmelzpunkt 51°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,226	0,6427	156,4	1,04	16 426
2.	0,426	1,228	158,5	1,05	8 597

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,695	1,987	157,2	1,05	5 313
4.	0,879	2,544	159,2	1,06	4 150
5.	1,159	3,387	160,7	1,07	3 117
6.	1,465	4,312	162,9	1,08	2 448

24. Pikrinsäure $OH.C_6H_2(NO_2)_3$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 229,05

Schmelzpunkt 122°

Nr.	t	c	M	x	v
I.	0,229	1,046	251,4	1,09	15 401
II.	0,258	1,206	257,4	1,12	13 357
I.	0,463	2,220	263,7	1,15	7 256
II.	0,492	2,466	275,6	1,20	6 532
I.	0,697	3,689	291,1	1,27	4 367
II.	0,700	3,809	299,3	1,30	4 229
II.	0,848	5,053	335,3	1,46	3 188
I.	0,838	5,165	339,0	1,48	3 199
I.	0,907	6,416	388,9	1,70	2 511
II.	0,890	6,562	405,5	1,77	2 455
II.	0,918	8,129	487,1	2,12	1 982
I.	0,935	8,474	498,5	2,18	1 901

Während Thymol sich normal verhält, weist die Pikrinsäure einen mit der Konzentration stark ansteigenden Polymeriegrad auf. Eine Kontrollmessung bestätigte diese Beobachtung. Wie bei den Säuren schon festgestellt wurde, wirkt die NO_2gruppe polymerisierend; es war daher zu erwarten, daß die drei Nitrogruppen der Pikrinsäure das sonst normale Verhalten der Phenole in dieser Richtung beeinflussen würden.

VIII. Nitrile.

25. α-Naphtonitril $C_{10}H_7CN$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 153,06

Schmelzpunkt 37°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,195	0,5411	153,2	1,00	19 898
2.	0,472	1,354	158,3	1,03	7 950

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,752	2,243	164,5	1,07	4 799
4.	1,022	3,114	168,2	1,10	3 457
5.	1,314	4,107	172,4	1,13	2 621
6.	1,619	5,199	177,2	1,16	2 071

Aus der Klasse der Nitrile wurde das α-Naphtonitril als Beispiel gewählt. Da es sich normal verhielt, wurde von der Untersuchung weiterer Körper dieser Klasse abgesehen.

IX. Amine.

26. Diphenylamin $(C_6H_5)_2NH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 169,10

Schmelzpunkt 54°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,222	0,6895	169,7	1,00	17 248
2.	0,464	1,421	170,6	1,01	8 369
3.	0,838	2,656	173,2	1,02	4 478
4.	1,054	3,406	175,9	1,04	3 493
5.	1,314	4,275	177,1	1,05	2 782
6.	1,810	6,000	181,0	1,07	1 982
7.	2,144	7,201	183,4	1,08	1 651

27. Triphenylamin $(C_6H_5)_3N$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 245,13

Schmelzpunkt 127°

Nr.	t	c	M	i	v
1.	0,082	0,3584	240,4	1,03	48 100
2.	0,215	0,9507	243,2	1,00	18 556
3.	0,356	1,568	242,2	1,01	10 994
4.	0,516	2,279	242,9	1,01	7 564
5.	0,679	2,996	242,7	1,01	5 754
6.	0,843	3,737	243,8	1,00	4 613

28. Triamylamin (iso) $(C_5H_{11})_3N$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 227,27

Siedepunkt 235°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,155	0,4291	229,9	1,01	32 480
2.	0,274	1,145	229,8	1,01	13 958

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,434	1,823	231,1	1,02	8 767
4.	0,573	2,410	231,4	1,02	6 632
5.	0,739	3,118	232,1	1,02	5 245
6.	0,947	4,007	232,7	1,03	4 082

29. α-Naphtylamin $C_{10}H_7NH_2$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 143,08
Schmelzpunkt = 50°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,346	0,9045	144,1	1,01	11 125
2.	0,686	1,858	149,0	1,04	5 416
3.	1,022	2,798	150,6	1,05	3 596
4.	1,302	3,702	156,3	1,09	2 718
5.	1,600	4,641	159,5	1,12	2 168
6.	1,930	5,816	165,7	1,16	1 730

Sowohl α-Naphtylamin, als primäres, Diphenylamin als sekundäres Amin, wie auch Triamylamin und Triphenylamin als tertiäre Amine zeigen ein mit dem theoretischen übereinstimmendes Molekulargewicht. Basen verhalten sich also im Tetrachloräthylen gelöst, normal.

X. Amide.

30. Acetanilid $C_6H_5NH(C_2H_3O)$ K = 55.0
$M_{theoretisch}$ = 135,08
Schmelzpunkt 115°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,246	0,6974	155,9	1,15	13 622
2.	0,400	1,378	189,5	1,40	6 894
3.	0,530	2,168	224,9	1,66	4 382
4.	0,623	2,842	250,9	1,86	3 343
5.	0,707	3,563	279,1	2,07	2 666
6.	0,738	4,052	302,0	2,24	2 345

31. Benzamid $C_6H_5.CO.NH_2$ K = 55,0
$M_{theoretisch}$ = 121,06
Schmelzpunkt = 128°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,102	0,5143	180,5	1,53	16 551
2.	0,349	1,219	192,1	1,59	6 984

Nr.	t	c	M	x	v
3.	0,469	1,934	226,8	1,87	4 403
4.	0,558	2,707	266,8	2,20	3 218
5.	0,631	3,574	311,5	2,57	2 382
6.	0,661	3,993	332,2	2,74	2 132

Entsprechend dem kaum mehr basischen Charakter der Säureamide zeigen letztere auch nicht den normalen Zustand der Basen, sondern lehnen sich an den der Säuren an. Acetamid konnte seiner Unlöslichkeit wegen nicht untersucht werden. Acetanilid und Benzamid sind aber beide als polymere Molekeln in der Lösung vorhanden.

XI. Elemente.

32. Schwefel S. $K = 55{,}0$

$M_{theoretisch} = 32{,}07$

Schmelzpunkt 114,4°

Nr.	t	c	M	x	v
1.	0,153	0,7043	253,2	7,90	3 202
2.	0,369	1,719	256,2	7,99	1 312
3.	0,559	2,666	262,2	8,18	846
4.	0,761	3,784	273,5	8,53	596
5.	0,965	4,873	277,7	8,66	463
6.	1,208	6,314	287,5	8,97	357
7.	1,483	7,798	289,2	9,02	289

Von den Elementen fällt das Jod, das eine violette Lösung bildet, leider seines zu niedrigen Siedepunktes wegen, aus dem Rahmen der Untersuchungen. Der Schwefel erwies sich in der Hauptsache zu S_8molekülen gelöst. Da sich die metallische Form des Selens nicht löste, wurde versucht, durch Umwandlung in die rote Form Löslichkeit zu erzielen. Zu diesem Zweck wurde das Selen in starker Cyankaliumlösung heiß gelöst und mit konzentrierter Salzsäure wieder gefällt, gut mit H_2O gewaschen und sorgfältig getrocknet. Aber auch die so erhaltene rote Form des Selens war im Tetrachloräthylen unlöslich.

33. Äthylbenzylanilinpikrat

$N(C_2H_5)(C_6H_5)(C_6H_5CH_2)C_6H_2(NO_2)_3OH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 440

Schmelzpunkt = 112°

Nr.	t	c	M	i	v	K_0
1.	0,122	0,5406	243,4	1,81	57 240	0,0603
2.	0,289	1,426	272,0	1,62	51 700	0,0466
3.	0,423	2,210	286,7	1,54	14 005	0,0454
4.	0,540	2,928	298,2	1,48	10 569	0,0419
5.	0,628	3,778	330,9	1,33	8 191	0,0198
6.	0,699	4,671	367,6	1,20	6 626	0,0075
					im Mittel	0,0319

34. Naphthalinpikrat

$C_{10}H_8 . C_6H_2(NO_2)_3OH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 357,11

Schmelzpunkt = 149°

Nr.	t	c	M	i	v	K_1
1.	0,165	0,4803	193,4	1,85	43 279	0,1113
2.	0,358	1,295	198,9	1,80	19 394	0,1649
3.	0,542	1,988	201,7	1,77	12 633	0,1621
4.	0,718	2,674	204,8	1,74	9 392	0,2243
5.	0,907	3,441	208,6	1,70	7 299	0,2237
6.	1,109	4,272	211,8	1,69	5 879	0,2612
					im Mittel	0,1913

35. Anthracenpikrat

$C_{14}H_{10} . 2C_6H_2(NO_2)_3OH$ K = 55,0

$M_{theoretisch}$ = 636,18

Schmelzpunkt 181°

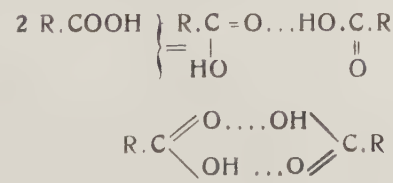
Nr.	t	c	M	i	v
1.	0,087	0,3936	248,8	2,56	113 670
2.	0,229	1,049	251,9	2,53	42 659
3.	0,385	1,749	249,8	2,54	25 585
4.	0,439	2,485	253,6	2,51	18 007
5.	0,622	2,928	258,9	2,46	15 283
6.	0,787	3,759	262,6	2,43	11 900

Die Unlöslichkeit der typischen anorganischen Salze in Tetrachloräthylen ließ die Untersuchung über ihren Molekularzustand nicht zu. Die organischen Salze sind weitgehend gespalten. Das Anthracenpikrat $C_{14}H_{10}.2C_6H_2(NO_2)_3OH$ zeigt entsprechend seiner Zusammensetzung aus einem Anthracen- und zwei Pikrinsäuremolekülen eine Spaltung in mehr als zwei Moleküle. Da eine Erklärung dieser Erscheinung durch elektrolytische Dissoziationsvorgänge bei dem Typus der vorliegenden Verbindungen wohl nicht möglich ist, ist die Annahme, daß es sich um weitgehende solvolytische Spaltung handelt, berechtigt.

Im allgemeinen zeigten also Kohlenwasserstoffe, Aether und Ester, Ketone, Alkohole, Aldehyde, Phenole und Nitrile in Tetrachloräthylen gelöst, ein normales Verhalten, d. h. ihr osmotisch gefundenes Molekulargewicht entspricht dem einfachen theoretischen. Säuren dagegen waren sämtlich assoziiert; sie weisen keine sehr hohen Polymeriegrade auf, sondern zeigen übereinstimmend eine Zusammenlagerung bis zu höchstens zwei Molekülen. Es besteht also ein Gleichgewichtszustand,

$$(RCOOH)_2 \rightleftarrows 2RCOOH$$

der bei der Palmitinsäure und der Stearinsäure mehr nach der rechten Seite der Gleichung, bei den aromatischen Säuren mehr nach der linken Seite der Gleichung verschoben ist. Nach P. Pfeiffer läßt sich nun die Tatsache der vorwiegend bimolekularen Form der Carbonsäuren auf den Typus der Oxoniumsalze zurückführen und folgendermaßen formulieren:



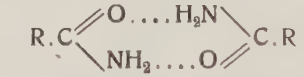
Sieht man nach P. Walden die Säuren als amphotere Elektrolyte an, so daß

$$R.COOH = R\,\overset{-}{C}OO + \overset{+}{H} = R.\overset{+}{C}O + \overset{-}{O}H$$

so entsteht durch die Anziehung der entgegengesetzten Ladungen ebenfalls

$$\begin{matrix} R.C.\overset{-}{O}. \\ \quad\overset{+}{O}H \end{matrix} \qquad \begin{matrix} O = \overset{+}{C}.R \\ \quad\overset{-}{O}H \end{matrix} = (R.COOH)_2$$

Die Erklärung für den Assoziationszustand der Säureamide ergibt sich auf Grund ihres amphoteren Charakters dann gleichfalls durch die Formulierung:



Der hohe Polymeriegrad des in Tetrachloräthylen gelösten Schwefels entspricht seinem Verhalten in anderen Lösungsmitteln, wie die Elemente im allgemeinen ja eine übereinstimmende Molekulargröße in den Lösungsmitteln verschiedenartigsten Charakters aufweisen.

Die Salze starker Säuren und Basen konnten ihrer Unlöslichkeit wegen nicht untersucht werden, die der schwachen Säuren und Basen zeigten eine starke solvolytische Spaltung.

Die Bedeutung des Tetrachloräthylens als Lösungsmittel in der Ebullioskopie liegt, wie schon am Anfang hervorgehoben wurde, in seinem, äußerlich durch die geringe Dielektrizitätskonstante gekennzeichneten, indifferenten Charakter. Die Resultate der Messungen kommen also dem tatsächlichen Molekularzustand der Körper möglichst nahe. Jedoch sind den Untersuchungen durch die Unlöslichkeit gerade der Körper, die osmotisch wirksame Gruppen enthalten, Grenzen gesetzt. So mußte auf Ortsbestimmungen bei raumisomeren Körpern an Hand der ebullioskopischen Messungen verzichtet werden. Da sich ein spezifischer Einfluß verschiedener Gruppen auf

den Assoziationszustand der betreffenden Verbindung feststellen ließ, sind Konfigurationsbestimmungen im Tetrachloräthylen möglich. Durch die Unlöslichkeit der Salze starker Säuren und Basen wurden die interessanten Untersuchungen über ihren Molekularzustand in einem Lösungsmittel mit sehr geringer ionisierender Kraft vereitelt. Dagegen eignet sich Tetrachloräthylen zur Untersuchung der Salze sehr schwacher Säuren und Basen, die eine starke solvolytische Spaltung aufweisen.

Tetrachlorkohlenstoff als ebullioskopisches Lösungsmittel zeigt ganz ähnliche Eigenschaften wie die eben besprochenen des Tetrachloräthylens. Chloroform, mit einer allerdings schon etwas höheren, aber immer noch relativ geringen Dielektrizitätskonstante, weist aber schon eine stärkere Löslichkeit Verbindungen gegenüber auf, deren Untersuchungen im Tetrachlorkohlenstoff nicht möglich waren. So ließen sich vielleicht die Fragen, deren Beantwortung mit Hilfe des Tetrachloräthylens als Lösungsmittel nicht gelungen sind, in einem Lösungsmittel mit geringerem Chlorgehalt, wie z. B. Dichloräthylen, einer Klärung näher bringen.

Zusammenfassung.

1. Tetrachloräthylen wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt und sein konstanter Siedepunkt zu 121,9° C bei 760 mm Hg bestimmt.

2. Die Lösungsversuche ergaben, daß
   a) die meisten anorganischen Substanzen unlöslich, organische Körper dagegen löslich sind,
   b) daß Salze im allgemeinen unlöslich sind
   c) und daß die Häufung von OHgruppen, sowie Substitution in Parastellung Unlöslichkeit der Substanzen bewirkt, deren Orthoverbindung noch löslich ist.

3. Die ebullioskopischen Messungen ergaben
   a) die Ermittelung der Konstante $K = 55{,}0$ bei unendlicher Verdünnung,
   b) die Molekulargewichtsbestimmungen, aus deren Resultaten folgt, daß Tetrachloräthylen zum Typus der schwächsten Solventien gehört, deren Merkmale nach P. Walden [13]) folgende sind:
      1. Ein geringes Lösungsvermögen für binäre Salze,
      2. eine sehr geringe ionisierende Kraft für dieselben,
      3. eine sehr geringe depolymerisierende Kraft für die assoziierten Molekeln der starken Elektrolyte und
      4. eine sehr große solvolytische Kraft den Salzen schwacher Säuren und Basen gegenüber.

Literaturangaben.

1) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nicht wässrigen Lösungsmitteln, 1.
2) P. Walden, Elektrochemie nicht wässriger Lösungen, 8.
3) K. Auwers, Z. f. phys. Ch. 32, 39; 42, 513.
4) Tolloczko u. Kling. Z. B. 1913. II. 98.
5) Patent Kl. XII. Nr. 154 657.
6) Patent Kl. XII. Nr. 171 900.
7) K. A. Hofmann, B. 42. 44 81.
8) J. F. Sacher, C. B. 1911. II. 1068.
9) Utz, C. B. 1913. II. 2059.
10) Grimme, C. B. 1912. I. 609.
11) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nicht wässrigen Lösungsmitteln, 98.
12) Chemiker-Zeitung 36 (1912) 1417—18. Herz — Rathmann.
13) P. Walden, Molekulargrößen von Elektrolyten in nicht wässrigen Lösungsmitteln, 203.

Lebenslauf.

Ich, Lotte Roudolf, wurde am 6. Januar 1899 in Groß-Lichterfelde bei Berlin als Tochter des Oberregierungsbaurates Oskar Roudolf und seiner Frau Gertrud, geb. Frey, geboren. Ich besuchte die Schule in Groß-Lichterfelde, Gera-Reuß und Berlin, wo ich das Abgangszeugnis des Lyzeums der Kgl. Elisabethschule erhielt. Dann studierte ich als Gastteilnehmerin an der Technischen Hochschule Charlottenburg und legte am 27. Oktober 1919 den ersten Teil des Verbandsexamens bei Herrn Geheimrat Professor Dr. Hofmann und am 28. Oktober 1920 den zweiten Teil des Verbandsexamens bei Herrn Geheimrat Professor Dr. Pschorr ab. Um zur Promotion zugelassen zu werden, machte ich im Herbst 1922 das Abiturientenexamen an der Staatlichen Elisabethschule zu Berlin. Darauf studierte ich zuerst in Marburg und ging dann nach Rostock, wo Herr Professor Dr. Walden die Güte hatte, mir das Thema für die vorliegende Arbeit zu stellen.

An dieser Stelle möchte ich auch meinem verehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Walden meinen aufrichtigsten Dank aussprechen für das Wohlwollen und das rege Interesse, welches er dem Fortgange meiner Arbeit entgegengebracht hat.